Über die Dissoziation des Wasserdampfmoleküls unter Einwirkung von Stössen 2. Art.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer
Hohen Philosophischen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Ilse Rehren

aus Chotzenmühl, Westpr.

Marburg 1927

Universitäts-Buchdruckerei Joh. Aug. Koch (Dr. C. Hitzeroth)

Angenommen von der Philosophischen Fakultät Marburg
am 26. Juli 1926.

Referent: Herr Privatdozent Dr. Hermann Senftleben
Korreferent: Herr Prof. Dr. Clemens Schaefer.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1926.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Das chemische Gleichgewicht des Wasserdampfes und seiner Dissoziationsprodukte ist bereits häufig Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Jedoch wurde bisher in den allermeisten Fällen die zur Reaktion nötige Energie auf thermischem Wege zugeführt.

Aufgrund der Ergebnisse der neueren photochemischen Forschungen ist es möglich geworden, die Reaktion auch in anderer Art zu beeinflussen, indem nämlich die Energie durch Strahlung geliefert wird. Derartige Versuche sind in den letzten Jahren an verschiedenen Gasen und Dämpfen durchgeführt worden. Es kann sich hierbei um unmittelbare Einwirkung der Strahlungsenergie handeln, aber nur unter der Voraussetzung, daß das Gas selbst in erreichbaren Spektralbereichen absorbiert. Ist dies nicht der Fall, so kann die Energie auch auf indirektem Wege auf ein Gas übertragen werden. Die Möglichkeit dieser Energieaufnahme beruht auf Vorgängen, die aus Überlegungen von Klein und Rosseland[1]) und Frank und Cario[2]) als Stöße zweiter Art bekannt sind. Das zu untersuchende Gas wird mit einem Dampf gemischt, dessen Resonanzlinie in zugänglichen Spektralbereichen liegt und eine solche Wellenlänge hat, daß die ihr entsprechende Energie von der Größenordnung der notwendigen Reaktionsenergie ist. Diese Art der Energievermittlung legt den Betrag, der zur Verfügung stehenden Energie fest. Diese ist ja gleich der von dem beigemischten Dampf ab-

1) Klein und Rosseland, Zs. f. Phys. 4, 46 (1921).

2) G. Cario und J. Frank, Zs. f. Phys. 11, 161 (1922).

sorbierten Energie der Resonanzlinie, deren Größe bekannt ist. Versteht man unter ν die Frequenz dieser Resonanzlinie, so ist $h\nu$ gleich der Resonanzenergie, wo h das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, ob die Methode der Energieübertragung durch Stöße zweiter Art auch zur Zerspaltung des Wassermoleküls anwendbar ist. In diesem Fall wurde Quecksilber als Energieüberträger gewählt.

Nach obigen allgemeinen Überlegungen ist nun zu fragen, ob die Energie der Quecksilberresonanzlinie, die von den durch Bestrahlung angeregten Quecksilberatomen an das Gas übertragen wird, ausreichen kann zur Zersetzung des Wassermoleküls, und auf welchem Wege die Zerlegung unter Berücksichtigung dieser Energiemenge vor sich gehen kann.

Um dies festzustellen, sollen im folgenden einige Überlegungen über die Möglichkeiten der Dissoziation des Wassers gemacht werden.

Den Zerfall des Wassermoleküls kann man sich auf verschiedene Weise vorstellen entsprechend folgenden drei Gleichungen:

$$1)\quad H_2O + U = H + H + O$$

$$2)\quad H_2O + U = H_2 + O$$

$$3)\quad H_2O + U = H + OH$$

Unter U ist die zur Verfügung stehende Energie, in diesem Fall also die Energie der Quecksilberresonanzlinien zu verstehen. Quecksilber besitzt zwei Resonanzlinien bei 2537 $\mathring{A}$. E. und 1849 $\mathring{A}$. E. Wie die Versuche, auf die später eingegangen wird, zeigten, braucht jedoch die Linie 1849 nicht berücksichtigt zu werden, nur 2537 kommt als wirksam in Betracht. Die ihr entsprechende Energie U läßt sich durch folgende Rechnung ermitteln:

$U = h\nu$, wo $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ (Plancksches Wirkungsquantum)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2537 \cdot 10^{-8}}$$

$$U = \frac{6{,}55 \cdot 10^{-27}\ 3 \cdot 10^{10}}{2537 \cdot 10^{-8}} = 7{,}74 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

Daraus folgt:

$$U_{Mol} = 7{,}74 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} = 112\,k\,cal.$$

Unter Zugrundelegung von Gleichung 1 läßt sich folgender Kreisprozeß bilden:

Wasser → Wasserstoff- und Sauerstoffatome → Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle → Wasser.

$$\begin{array}{ccc} & \overset{U = 112}{\longrightarrow} & \\ H_2O & & H + H + O \\ -58 \uparrow & & \downarrow -2\,D_H \\ H_2 + \frac{O_2}{2} & \underset{-D_O}{\longleftarrow} & H_2 + O \end{array}$$

Hier ist: Dissoziationswärme des Wasserstoffs $= 2\,D_H$,
Dissoziationswärme des Sauerstoffs $= 2\,D_0$,
Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu Wasser $= 58$ kcal.

Die Gesamtenergie muß $= 0$ sein, also besteht die Beziehung:

$$112 - 2\,D_H - D_O - 58 = 0$$

Hieraus folgt für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs die Gleichung:

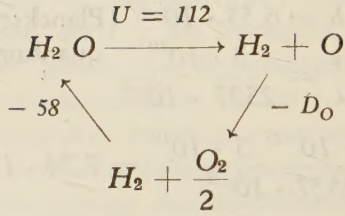
$$D_O = 112 - 2\,D_H - 58.$$

Setzt man $2\,D_H = 80$ kcal [1]), so wird der Wert für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs negativ, was nicht möglich ist.

Gemäß Gleichung 2 kann man analog den Kreisprozeß bilden:

---

1) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. S. 750. Leipzig 1923.



woraus sich folgende Gleichung ergibt:

$$112 - D_O - 58 = 0,\ D_O = 54 \text{ k cal}$$
$$2\,D_O = 108 \text{ k cal.}$$

Dieser Wert von $2\,D_0$ ist mit den bisherigen Messungen und Berechnungen für $2\,D_0$ nicht in Übereinstimmung zu bringen, er liegt weit unter den bekannten Werten [2]). Angenommen, die Reaktion vollziehe sich nach Gleichung 3. Die Energie, die zur Spaltung von H_2O in H und OH nötig ist, ist nicht genau bekannt. Eucken [3]) schließt aus theoretischen Rechnungen auf 163 kcal [4]). Unter Annahme dieses Wertes wäre eine Zerlegung des Wassermoleküls durch Quecksilberstrahlung mit der zur Verfügung stehenden Energie von 112 kcal nicht möglich.

Andererseits war diese Möglichkeit doch nicht ganz von der Hand zu weisen. Denn nach Überlegungen von Grimm [5]) verhält sich die OH-Gruppe wie ein Halogenatom. Nehmen nämlich die im periodischen System vor einem Edelgas stehenden Elemente n = 1, 2, 3 oder 4 Wasserstoffatome auf, so verhalten sich die so entstehenden Komplexe wie -„Pseudoatome, die den Atomen der im

---

2) Vgl. z. B. Eucken, Ann. d. Chem. 440, 111 (1924).

3) A. Eucken, Ann. d. Chem. 440, 111 (1924).

4) Eucken gibt selbst an, daß die dem Wert zugrunde liegenden Überlegungen und Messungen noch genauere Grundlagen erhalten müssen, und daß dieser Wert in keiner Weise als gesichert zu betrachten ist.

5) H. G. Grimm, Zs. f. Elektrochemie 31, 474 (1925).

periodischen System um n Gruppen rechts von ihnen stehenden Elementen ähnlich sind".

Hiernach muß also in diesem Fall das *OH*-Atom die gleichen Eigenschaften zeigen wie ein Halogenatom. Dann wird auch die zur Zerlegung des *HOH*-Moleküls nötige Energie U von der Größenordnung der Energie sein, durch die die Halogenwasserstoffe dissoziiert werden können. Diese Energie kann durch folgende Kreisprozesse ermittelt werden:

Halogenwasserstoff → Halogenatom + Wasserstoffatom → Halogenion + Wasserstoffion → Halogenwasserstoff.

Die zu benutzenden Werte: Ionisierungsenergie der Halogenwasserstoffe, Ionisierungsenergie des Wasserstoffs, Elektronenaffinität der Halogene sind bekannt [1]). Führt man diese Berechnungen für *HCl*, *HBr* und *HJ* durch, so ergeben sich folgende Gleichungen:

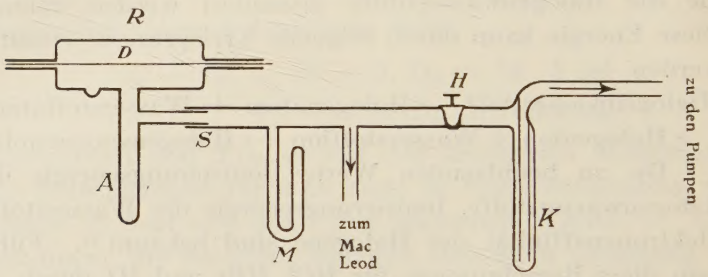
$$H\,Cl + 89 = H + Cl$$
$$H\,Br + 75 = H + Br$$
$$H\,J + 59 = H + J$$

Die gefundenen Werte für die Trennungsarbeit der Halogenwasserstoffe, die nach der vorher erwähnten Annahme auch für *HOH* in Betracht kommen, liegen alle unterhalb 112 kcal. Es besteht also die Möglichkeit, daß die zur Verfügung stehende Energie von 112 kcal ausreicht, um das Wassermolekül in *H* und *OH* zu spalten.

Diese Überlegungen gaben Anlaß, auf experimentellem Wege zu prüfen, ob eine Dissoziation des Wasserdampfes durch Zusammenstöße mit angeregten Quecksilberatomen eintritt und damit den obigen Überlegungen eine feste Grundlage zu geben. Dazu ist zunächst nötig, experimentell zu zeigen, daß die von der Quecksilberresonanzlinie gelieferte Energie zur Dissoziation des Wassers ausreicht.

1) Vgl. z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes S. 750 bis 752. Leipzig, Teubner 1923.

Um eindeutig zu erweisen, daß die Übertragung durch Stöße zweiter Art stattfindet, ist zu untersuchen, ob die Zersetzung nur infolge Bestrahlung eintritt und ob es unbedingt erforderlich ist, dem Wasserdampf Quecksilberdampf beizumischen. Die zu diesen Versuchen gewählte Anordnung zeigt Figur 1.



R ist ein Quarzzylinder, der als Reaktionsgefäß benutzt wurde. Die Unterseite ist an einer Stelle zu einer kleinen Vertiefung ausgebuchtet, die einen Tropfen Quecksilber enthält. Ein etwa in der Mitte angesetztes Rohr *A* diente zur Aufnahme des Wassers. Das Quarzgefäß wurde an der Stelle *S* in die Glasapparatur mit Siegellack eingekittet und stand in Verbindung mit einem kleinen *U*-Rohrmanometer M und einem Mac Leod'schen Manometer. Von der übrigen Apparatur und den Quecksilberdampfstrahl- und Diffusionspumpen war es durch den Hahn *H* abgesperrt.

Zur Bestrahlung wurde eine wassergekühlte Quarzglasquecksilberlampe benutzt, deren Licht die Längsseite des Gefässes traf. Um Selbstumkehr der Resonanzlinien möglichst zu vermeiden, war ein Magnet angebracht, der den Stromfaden an die vordere Wandung drückte.

Zur Untersuchung der Dissoziation des Wassers diente die von Senftleben[1]) angegebene Methode der Messung

1) H. Senftleben, Zs f. Phys. 32, 922 (1924).

der Wärmeleitfähigkeit des Gases. Sie beruht auf folgender Überlegung: Der Durchmesser der durch die Dissoziation entstandenen Partikeln ist geringer als der des unzerspaltenen Wassermoleküls. Wie aus der kinetischen Gastheorie hervorgeht, hat die Verkleinerung des Durchmessers der Gasteilchen eine Vergrößerung des Wärmeleitvermögens des Gases zur Folge, sodaß umgekehrt die Zunahme des Wärmeleitvermögens als Kriterium für die eingetretene Dissoziation gelten kann. Diese Änderung des Wärmeleitvermögens wurde nach der Schleiermacherschen Methode festgestellt [1]). Zu dem Zweck wird in dem Reaktionsgefäß ein sehr dünner Draht *D* ausgespannt und durch den elektrischen Strom bis zu einer bestimmten Temperatur geheizt, der ein höherer Widerstand des Drahtes entspricht. Ist die Temperatur des Drahtes höher als die der Außenwände des Gefäßes, so wird durch das umgebende Gas ein Wärmestrom vom Draht zu den Gefäßwänden geleitet. Durch Verringerung oder Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit des den Draht umgebenden Gases tritt eine Temperaturänderung und damit eine Widerstandsab- oder Zunahme des Drahtes ein. Man kann also umgekehrt von einer Widerstandsänderung des Meßdrahtes auf Zu- oder Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Gases schließen. Der Widerstand des Drahtes wurde in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung bestimmt, wobei der Meßstrom gleichzeitig als Heizstrom benutzt wurde. Die dem Draht zugeführte Energie wurde mit einem empfindlichen Voltmeter und Amperemeter gemessen. Als Drahtmaterial diente Platin oder Nickel, doch erwies sich in vielen Fällen Nickel als vorteilhafter, da Platin leicht Störungen durch Aufnahme oder Abgabe von Gas verursachte, einige Male nach sehr langem Gebrauch auch durch katalytisches Verhalten.

---

1) Wied. Ann. 34, 623 (1888).

Die ganze Apparatur wurde sorgfältig ausgepumpt bis zu einem Druck unter 10^{-5} mm, das Reaktionsgefäß dabei erhitzt und entgast. Der Draht war während des Pumpens geheizt. Wenn nach langem Stehen bei abgestelltem Pumpen der Druck 10^{-5} mm erhalten blieb, also weder Undichtigkeit noch Gasabgabe zu befürchten war, wurde etwas Wasser in das Quarzgefäß gebracht. Das in einem, gewöhnlich mit einem Hahn abgesperrten, Ansatzrohr befindliche Wasser wurde mit flüssiger Luft eingefroren und Apparatur und Wasservorratsgefäß bis unter 10^{-5} mm Druck ausgepumpt. Nach Wiederauftauen des Wassers destillierte dieses in ein zweites Kondensationsrohr *K* (s. Fig. 1), das in flüssige Luft tauchte. Nach abermaligem Abpumpen wurde es erst von hier aus in das Quarzgefäß herübergefroren. Auch dann mußte vor Beginn der Versuche das Wasser noch sorgfältig auf seine Gasfreiheit hin geprüft werden durch mehrmaliges Auftauen und Wiedereinfrieren, um sicher zu sein, daß nicht geringe Gasreste aus dem Wasservorratsgefäß mitgerissen und miteingefroren waren, wodurch die Ergebnisse gefälscht worden wären.

Während der Versuche tauchte das das Wasser enthaltende Ansatzrohr in schmelzendes Eis, sodaß bei konstantem Wasserdampfdruck von 4,6 mm gearbeitet werden konnte.

Waren all diese Vorarbeiten sauber und sorgfältig ausgeführt, so begannen die Versuche. Bei Bestrahlung des Wasserdampf-Quecksilberdampfgemisches mit dem Licht der Quecksilberlampe gab das Galvanometer in der Brükkenordnung einen Ausschlag und zwar in der Richtung, die auf Abnahme des Drahtwiderstandes deutete. Die dieser entsprechende Temperaturerniedrigung ließ auf eine durch Dissoziation hervorgerufene Zunahme des Wärmeleitvermögens des Dampfes schließen.

Der Effekt blieb auch nach dem Löschen der Lampe

erhalten, ein Zeichen, daß der Wasserdampf nicht wieder in seinen vorigen undissoziierten Zustand zurückkehrte. Diese Tatsache findet ihre Erklärung in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, die bei Zimmertemperatur zwischen den Dissoziationsprodukten des Wasserdampfes herrscht. Brachte man jetzt ein Gefäß mit flüssiger Luft an das Ansatzrohr, so fror der Wasserdampf ein und es mußte der Druck des neugebildeten Gases am Mac Leod ablesbar sein, falls sich dieses Restgas nicht mitkondensierte. Tatsächlich stellte sich nach dem Ausfrieren eine Druckzunahme von weniger als 10^{-5} mm auf etwa 10^{-4} mm ein. Durch fortgesetztes Bestrahlen des wieder aufgetauten Gemisches von Wasserdampf und seinen Zersetzungsprodukten konnten diese in größeren Mengen gebildet werden.

Durch diese Versuche ist der experimentelle Nachweis erbracht, daß in einem Gemisch von Wasser- und Quecksilberdampf ersterer durch Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe dissoziiert wird.

Ist die Dissoziation tatsächlich nur eine Folge der vom Quecksilberdampf aufgenommenen Energie der Resonanzlinien, wie angenommen, so ist stets die Anwesenheit von Quecksilberdampf in dem Reaktionsgefäß erforderlich. Von diesem Dampf wird die eingestrahlte Energie absorbiert und durch Stöße 2. Art an das Gas weitergegeben. Es war also noch zu erweisen, daß auf reinen Wasserdampf o h n e Quecksilber die Strahlung wirkungslos blieb, ferner mußte die Wirksamkeit der Linie 2537 $\mathring{A}$. *E.* näher untersucht werden.

Auf die mit reinem Waserdampf angestellten Versuche wird später genau eingegangen. Sie zeigen, daß die Anwesenheit von Quecksilberdampf zur Übertragung der Energie und damit zur Dissoziation des Wassers unbedingt notwendig ist.

Um nachzuweisen, daß es wirklich der Einfluß der Resonanzlinien des Quecksilbers war, welcher den Zerfall

verursachte, wurde zwischen Reaktionsgefäß und Quecksilberlampe ein gut evacuiertes Quarzabsorptionsrohr gebracht, das etwas Quecksilber enthielt. Solange ein Ansatzrohr des Absorptionsgefäßes in flüssige Luft tauchte, der Quecksilberdampf also ausgefroren war, trat wie vorher unter Bestrahlung der Effekt ein. Enthielt jedoch das Absorptionsgefäß nach Entfernung der flüssigen Luft Quecksilberdampf von $^1/_{1000}$ mm Druck (Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur), so übte die hindurchgesandte Strahlung keinerlei Einfluß auf das Dampfgemisch aus. Das bedeutet also, daß die gesamte Strahlung unwirksam wurde, sobald der Quecksilberdampf des Absorptionsrohres die Resonanzlinien absorbierte.

Durch Einschaltung einer Kalkspatplatte in den Strahlengang gelang es einwandfrei nachzuweisen, daß der Einfluß der zweiten Resonanzlinie 1849 *Å. E.* für die Reaktion gänzlich belanglos ist. Kalkspat absorbiert die Linie 1849 fast völlig, während er 2537 hindurchläßt. Das Zwischenschalten des Kalkspates und die damit bewirkte Ausblendung der Linie 1849 verursachte aber keine Schwächung in der Wirksamkeit der Strahlung.

Mit diesen Versuchen ist erwiesen, daß die Dissoziation des Wasserdampfes infolge der durch Stöße 2. Art auf ihn übertragenen Energie der Quecksilberresonanzlinie 2537 und nur durch sie eintrat.

Nachdem so die experimentellen Grundtatsachen gesichert waren, ergab sich von selbst die Frage nach der Beschaffenheit der Dissoziationsprodukte. Einerseits konnte eine Zersetzung in Wasserstoff und Sauerstoff angenommen werden, andererseits bestand die Möglichkeit eines Zerfalls in Wasserstoffsuperoxyd und Wasserstoff [1]) gemäß den beiden Gleichungen:

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$$
$$2\,H_2O = H_2 + H_2O_2$$

1) Vgl. A. Tian, C. R. 152, 1012 (1911).

Auch das Eingehen von Verbindungen zwischen den Dissoziationsprodukten und dem Quecksilber war nicht ausgeschlossen. Diese möglichen Annahmen wurden durch die folgenden Versuche geprüft.

Eine Untersuchung mit chemischen Methoden war bei den verhältnismäßig geringen Mengen zwecklos. Wieder diente deshalb die Wärmeleitfähigkeit als Untersuchungsmittel in folgender Weise: Wie bereits oben erwähnt, ist die dem im Gefäß ausgespannten und auf konstante Temperatur geheizten Meßdraht zuzuführende Energie abhängig von der Wärmeleitung des ihn umgebenden Gases, kann also unmittelbar als Maß für diese angesehen werden. Die Wärmeleitfähigkeit ist eine Funktion von Beschaffenheit und Druck [1]) des Gases. Die Art und Weise dieser Abhängigkeit wurde vergleichend bei verschiedenen Gasen untersucht und in Tabellen zusammengestellt. Die Tabellen 1 und 2 geben die Resultate einer solchen Messung wieder.

In Spalte I ist der Druck eingetragen, in Spalte II, III, IV das zugehörige Wärmeleitvermögen, in beliebigen Einheiten, am noch unbekannten Restgas und an Wasserstoff und Knallgas gemessen. Die Angaben über das Wärmeleitvermögen des unbekannten Gases sind folgendermaßen ermittelt: Nach einer Anzahl von Bestrahlungen wurde das Dampfgemisch ausgefroren und Druck und Wärmeleitfähigkeit des übrig gebliebenen Gases festgestellt. Durch wiederholtes Bestrahlen des wieder aufgetauten Wasserdampfes nahm der Druck der Dissoziationsprodukte zu. Nach abermaligem Ausfrieren konnte ein neuer höherer Wert für Druck und zugehöriges Wärmeleitvermögen angegeben werden. Auf solche Weise wurden viele derartige Wertepaare ermittelt, von denen einige in den

1) Wenigstens bei den niedrigen für die vorliegenden Versuche in Frage kommenden Drucken.

Tabellen in Spalte I und II wiedergegeben sind. Vor und nach einer solchen Messung wurde die Wärmeleitfähigkeit von reinem Wasserstoff und Knallgas in Abhängigkeit vom Druck untersucht und in Kurven zusammengestellt. Diesen sind die in Spalte III und IV angegebenen Werte für das Wärmeleitvermögen des Wasserstoffs und Knallgases entnommen. Ein Vergleich der zum selben Druck gehörigen Wärmeleitfähigkeit der beiden Gase zeigt deutlich den Unterschied in ihrem diesbezüglichen Verhalten, während die einander entsprechenden Werte für das Wärmeleitvermögen des Restgases und des Wasserstoffs bis auf geringe Abweichungen, die innerhalb der Meßgenauigkeit liegen, übereinstimmen. Dieses Ergebnis der Messungen läßt darauf schließen, daß das bei der Dissoziation gebildete und beim Ausfrieren zurückbleibende Restgas Wasserstoff ist.

Bei diesen Messungen konnten gleichzeitig Beobachtungen über den Einfluß der Strahlungsintensität angestellt werden. Die Tabellen 1 und 2 entsprechen zwei Untersuchungen, die bei verschiedenem Lampenabstand, d. h. bei verschiedener Strahlungsintensität gemacht wurden. Derartige, den Einfluß der Intensität vergleichende Versuche gaben auch bei mehrfacher Wiederholung stets das gleiche Resultat. Bei schwacher Bestrahlung zeigt sich

Tabelle 1.

Druck	Wärmeleitvermögen		
I	II	III	IV
mm $\times 10^{-4}$	Unbekanntes Gas	Wasserstoff	Knallgas
1,9	132,0	132,3	131,7
5,9	140,0	140,0	137,3
14,5	157,0	156,3	149,5
20,0	169,5	166,5	157,2
32,0	191,0	189,2	174,2

Tabelle 2.

Druck	Wärmeleitvermögen		
I	II	III	IV
mm $\times 10^{-4}$	Unbekanntes Gas	Wasserstoff	Knallgas
3,2	136,0	136,4	134,5
12,5	153,0	157,0	148,7
23,5	174,0	180,5	165,4
32,0	191,0	197,5	178,3
43,5	211,5	220,5	196,0

erts bei ganz hohen Drucken ein Abweichen des Wärmeleitvermögens des unbekannten Gases von dem des Wasserstoffs, und zwar in dem Sinne, daß es dann zwischen den Werten liegt, die bei gleichem Druck dem Wasserstoff und Knallgas entsprechen, jedoch nie gleich der Wärmeleitfähigkeit des Knallgases wird. Wurde die Intensität verstärkt, so trat diese Verschiebung von vornherein ein. Aber auch in diesem Falle blieb das Wärmeleitvermögen des Restgases stets beträchtlich größer als das des Knallgases. Die Intensität hat also wohl Einfluß auf den Gang der Zersetzung und die Zusammensetzung der zurückbleibenden Dissoziationsprodukte. Doch kann man auch im Fall 2 der stärkeren Intensität das entstandene Gas zum größeren Teil als Wasserstoff annehmen. Es ergibt sich auch dann noch ein Wasserstoffgehalt von etwa 85 Proz. Auf keinen Fall ist es Knallgas.

Zur Erklärung für das fast völlige Verschwinden des Sauerstoffs bestanden drei Möglichkeiten, zwischen denen das Experiment entscheiden mußte. Einerseits lag die schon erwähnte Annahme nahe, daß die Spaltung von Wasser nicht direkt in Wasserstoff und Sauerstoff vor sich geht, sondern unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Wasserstoff. Außer dieser Erklärung

lag eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vor, daß die Gefäßwände den Sauerstoff adsorbierten oder aber daß er Verbindungen mit Quecksilber einging. Diese Frage wurde durch die folgenden entsprechenden Kontrollversuche entschieden.

Das Quarzgefäß wurde mit elektrolytisch entwickeltem, gut getrocknetem Knallgas gefüllt. Von vornherein stellten sich Druck und Wärmeleitfähigkeit konstant ein. Eine Änderung, die durch Adsorption des Sauerstoffs hätten hervorgerufen sein können, wurde nicht beobachtet.

Um nachzuweisen, daß keine Verbindungen zwischen Sauerstoff und Quecksilber stattfinden, wurde die Apparatur etwas geändert. Die Anordnung beruhte auf folgender Überlegung: Wenn Sauerstoff und Quecksilber sich miteinander verbinden, so wird der vorhandene reine Quecksilberdampf allmählich aufgebraucht. Er kommt dann als Überträger der Energie nicht mehr in Betracht und die Zersetzung des Wasserdampfes kann trotz Bestrahlung nicht weiter fortschreiten. Da für gewöhnlich Quecksilber als Bodenkörper vorhanden war, außerdem das mit dem Reaktionsgefäß verbundene Manometer stets neuen Quecksilberdampf lieferte, konnte sich bei den bisherigen Versuchen diese Erscheinung nicht zeigen.

Um solche Versuche ausführen zu können und zugleich um festzustellen, ob auf reinen Wasserdampf die Quecksilberstrahlung keine zersetzende Wirkung ausübt und damit den bereits erwähnten Erweis für die Stöße 2. Art zu erbringen, sollten die ersten Versuche ohne jede Spur von Quecksilber gemacht werden.

Da es sich als unmöglich erwies, ein Gefäß, das einmal Quecksilber enthalten hatte, wieder völlig davon zu befreien, wurde ein neues ungebrauchtes Quarzgefäß zu den Versuchen benutzt. Auch das Wasservorratsgefäß, von dem aus das Wasser hinüberdestillierte, wurde erneuert. Eine unmittelbar hinter dem Quarzgefäß angebrachte, enge,

lange Glasspirale, die ständig von flüssiger Luft umgeben war, verhinderte das Hinüberdiffundieren des Quecksilberdampfes vom Manometer und der übrgen Apparatur in das Reaktionsgefäß. Da die Zimmerluft sicher nie ganz frei von Quecksilberdampf war, so war anzunehmen, daß auch das Quarzgefäß trotz aller Vorsichtsmaßregeln noch etwas Quecksilberdampf enthielt. Tagelanges Abpumpen unter ständiger starker Erhitzung der Gefäßwände sollte auch diese letzten Reste beseitigen.

Nach diesen sorgfältigen Vorbereitungen ergaben tatsächlich die ersten drei je eine Minute dauernden Bestrahlungen nach Ausfrieren des Wassers nur eine Druckzunahme von 10^{-5} auf $6 \cdot 10^{-5}$ mm, während die Druckzunahme bei gleicher Anzahl von Bestrahlungen sonst das Vielfache dieses Wertes betrug. Während der Bestrahlung war an dem Galvanometer von großer Empfindlichkeit nicht die geringste Änderung zu merken. Nachdem einmal Quecksilber zu Vergleichsmessungen hineingelassen war, gelang es nicht, das Gefäß wieder absolut frei davon zu machen. Es zeigte sich dementsprechend stets etwas Druckzunahme nach den Bestrahlungen. Doch unterschieden sich die Messungen in Anwesenheit von möglichst wenig Quecksilberdampf immer noch deutlich von denen, die mit Quecksilberdampf von etwa $^1/_{1000}$ mm Druck gemacht wurden. Im ersten Fall nahm der Druck von 10^{-5} auf höchstens $2 \cdot 10^{-4}$ mm zu, während die mit Quecksilberdampf aber sonst unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche Druckzunahmen von 5 bis $10 \cdot 10^{-4}$ mm ergaben. Tabelle 3 zeigt vergleichsweise einige Ergebnisse

(Tabelle 3 siehe nächste Seite)

Mit diesen Versuchen darf der Einfluß des Quecksilberdampfes auf die Übertragung der Energie wohl als erwiesen angesehen werden.

Nun war festzustellen, ob eine beschränkte Menge Quecksilber durch Verbindungen mit Sauerstoff aufge-

Tabelle 3.

Anzahl der Bestrahlungen	Druckzunahme $\times 10^{-4}$ mm nach Bestrahlung von	
	H_2O	$H_2O + Hg$
3	0,6	5
3	1,2	6,5
3	2,0	12,5

braucht und unwirksam gemacht wurde. Um dies zu prüfen, wurde das Gefäß mit Quecksilberdampf von Zimmertemperatur gefüllt, ohne daß jedoch ein Bodenkörper darin vorhanden war. Sodann wurden die Versuche durch weitere Bestrahlung bis zur Erreichung höherer Drucke der Dissoziationsprodukte fortgesetzt. Die Versuche verliefen genau wie die früheren, bei denen Quecksilber als Bodenkörper vorhanden war. Der Druck wuchs allmählich auf $^1/_{1000}$ mm. Bei diesem Druck wurden die Versuche abgebrochen, da eine Überlegung zeigt, daß $^1/_{1000}$ mm Quecksilberdampf längst hätten aufgebraucht sein müssen, wenn er tatsächlich mit dem Sauerstoff reagierte.

Mit diesen Versuchen war auch die Vermutung einer Sauerstoff-Quecksilberverbindung widerlegt. Als einzige Erklärung für den Verbleib des Sauerstoffs bestand die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Der direkte Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds gelang bei den vorliegenden Versuchen nicht, weil wohl die Menge des Wasserstoffsuperoxyds zu gering war, um unter Gelbfärbung mit Titansäure zu reagieren, außerdem Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Quecksilber wenig beständig ist. Da Wasserstoffsuperoxyd einen ähnlichen Dampfdruck besitzt wie Wasser, so fror es stets mit ein, konnte also nicht getrennt untersucht werden.

Die bisher beschriebenen Versuche waren äußerst langwierig; sie dauerten oft tagelang und daher gelang es nie, eine Grenze der Dissoziation zu erreichen. Es war

nun zu entscheiden, ob und bei welchen Drucken eine solche existierte, d. h. sich Gleichgewicht einstellte zwischen Wasserdampf und seinen Dissoziationsprodukten. Dieser Endzustand mußte durch das Aufhören der Effekte gekennzeichnet sein. Nach tagelangem Bestrahlen hatte das beim Ausfrieren zurückbleibende Gas den Druck von $^1/_{10}$ mm erreicht. Der Versuch mußte abgebrochen werden, doch war aus ihm zu entnehmen, daß das Wasser einem Gleichgewichtszustand zustrebt, der bei Drucken von einigen Zehntel mm der Zersetzungsprodukte liegt. Ist dieser Grenzzustand reell, so muß er auch von der anderen Seite durch Assoziation von Knallgas erreichbar sein.

Es war also festzustellen, ob unter dem Einfluß der Bestrahlung eines Gemisches von Knallgas und Quecksilberdampf das Knallgas sich vereinigte bis auf einen Gasrest von einigen Zehntel mm Druck.

Die zu den Assoziationsversuchen benutzte Anordnung entsprach wieder Figur 1. Die Messungen wurden in ganz derselben Weise durchgeführt wie die anfangs beschriebenen Dissoziationsversuche. Quecksilber war als Bodenkörper vorhanden. Zum Trocknen des elektrolytisch gewonnenen Knallgasgemisches diente Phosphorpentoxyd und ein in flüssige Luft tauchendes Ansatztrockenrohr, durch das das Knallgas beim Einleiten in das Reaktionsgefäß strömte.

Die Bestrahlung dieses Gemisches rief auch einen Wärmeleitungseffekt hervor, jedoch entgegengesetzt dem bei der Dissoziation beobachteten. Dies entsprach den Erwartungen, denn eine unter Bestrahlung eintretende Assoziation des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser muß eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit zur Folge haben. Gleichzeitig konnte eine Abnahme des Druckes an einem kleinen sich unmittelbar hinter dem Reaktionsgefäß befindenden U-Rohrmanometer festgestellt werden. Unter wiederholten Bestrahlungen vereinigte sich immer mehr Knall-

gas zu Wasser, während der Druck abnahm. Das Ansatzrohr tauchte, wie bei den Wasserversuchen, in schmelzendes Eis. Bei restloser Assoziation zu Wasser hätte sich also ein Enddruck von 4,6 mm einstellen müssen. Die Tab. 4 zeigt die Resultate einiger Messungen.

Tabelle 4.

Messung Nr.	Anfangsdruck des Knallgases	Enddruck nach Bestrahlung	
	Ansatzrohr in Eis		Ansatzrohr in flüssiger Luft
1	9,6	5	0,25
2	9,8	4,8	0,22
3	19,1	4,9	0,29
4	18,8	4,8	0,21

Wie aus der Tabelle hervorgeht, lag der Enddruck stets um einige Zehntel mm höher als der Dampfdruck des Wasser bei 0 °. Hiermit übereinstimmend blieb auch beim Ausfrieren des gebildeten Wasserdampfes ein Gas von einigen Zehntel mm Druck zurück. Es vereinigte sich also nicht alles Knallgas zu Wasser, sondern es existiert ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf, der bei Drucken von einigen Zehntel mm des Wasserstoffs und Sauerstoffs liegt.

Dies Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem Resultat der letzten Dissoziationsmessungen. Auch hier wurde ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und seinen Dissoziationsprodukten bei einem Druck von einigen Zehntel mm der durch die Zersetzung gebildeten Gase gefunden.

Die Assoziationsversuche wurden stets ganz bis zu Ende durchgeführt, von den in Tab. 4, Spt. 3 angegebenen Endwerten der Drucke ab konnte keine Einwirkung der Strahlung mehr festgestellt werden, weder durch Druckab-

nahme noch durch Messung der Wärmeleitfähigkeit. Auch eine Änderung der Strahlungsintensität durch Entfernung oder Näherbringen der Quecksilberlampe beeinflußte diesen Endzustand nicht mehr.

Eine endgültige Entscheidung über den Mechanismus der Assoziation konnte nach den vorliegenden Versuchen nicht getroffen werden. Da inzwischen gleichzeitig unternommene neue Arbeiten erschienen[1]), die zum Teil in ihren Resultaten Aufschluß über diese Frage geben, wurden die Versuche abgebrochen. Nach diesen neuen Untersuchungen ist erwiesen, daß auch bei der Vereinigung des Knallgases zu Wasser Wasserstoffsuperoxyd als Zwischenprodukt gebildet wird.

Außer diesen oben erwähnten neuen Arbeiten liegen bereits aus dem Jahre 1912 Versuche von Coehn[2]) und vor ihm von Tian[3]), Kernbaum[4]) und Thiele[5]) vor, die das Ziel verfolgten, die Dissoziation und Assoziation von Wasser und Knallgas durch Strahlung zu beeinflussen. Diese Untersuchungen sind jedoch ganz anderer Art als die hier beschriebenen. Sie beruhen auf unmittelbarer Einwirkung der Strahlung, wie sie in der Einleitung kurz erwähnt ist. Der Wasserdampf besitzt im Emissionsgebiet der Quecksilberlampe einige Banden, die eine allerdings sehr geringe Absorption der Energie ermöglichen. Auf keinen Fall war die beobachtete Zersetzung eine

---

1) a) H. S. Taylor, A. L. Marshall, J. R. Bates, Nature 257 (1926). — b) H. S. Taylor, A. L. Marshall, Journ. Phys. Chem. 29. 1140 (1925). — c) E. Boehm u. K. F. Bonhoeffer, Zs. f. phys. Chem. 119, 385 — d) K. F. Bonhoeffer u. S. Loeb, Zs. f. phys. Chem. 119, 474.

2) Coehn u. Grote, Nernst-Festschr. S. 136.

3) A. Tian, C. R. 152, 1012 (1911).

4) M. Kernbaum, Soc. Franç. de Phys. Nr. 14, 5 (1911).

5) K. Thiele, Ber. der Dtsch. Chem. Ges. 40, 4 (1907).

Folge von Stößen 2. Art, denn bei der von den Autoren angegebenen Versuchsanordnung enthielt das Reaktionsgefäß gar kein Quecksilber. Auch mußte bei der erforderlichen stundenlangen Dauer der Belichtungen bereits nach wenigen Sekunden Selbstumkehr der wirksamen Linie 2537 Å. E. eingetreten und ihr Einfluß auf das Gas dadurch vernichtet worden sein. Die beobachteten direkten Einwirkungen der Strahlung sind von soviel geringerer Größenordnung als die hier untersuchten, daß sie bei der Bestrahlungsdauer von wenigen Minuten oder Sekunden, die den hier beschriebenen Versuchen entspricht, garnicht in Betracht kommen.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Es wird festgestellt, daß bei Bestrahlung eines Gemisches von Wasserdampf und Quecksilberdampf mit Quecksilberlicht eine Dissoziation des Wasserdampfes stattfindet. Als Ursache der Dissoziation kommt nur die Einwirkung der Resonanzlinie bei 2537 Å. E. in Betracht.

Die Tatsache, daß die Energie dieser Resonanzlinie ausreicht zur Zerspaltung des Wassermoleküls, weist darauf hin, daß die Dissoziation gemäß der Gleichung: $H_2O + U = H + HO$ vor sich geht.

Es wird die Existenz eines unter der Wirkung der Strahlung sich einstellenden Gleichgewichtszustandes zwischen Wasser und seinen Dissoziationsprodukten erwiesen. Dieser Zustand ist sowohl durch Dissoziation als auch durch Assoziation zu erreichen und liegt bei einigen Zehntel mm Druck der Dissoziationsprodukte.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut zu Marburg ausgeführt. Die Anregung dazu gab Herr Privatdozent Dr. Senftleben. Für sein dauerndes Interesse und die Förderung, die er meiner Arbeit durch seinen Rat zuteil werden ließ, bin ich ihm zu großem Dank verpflichtet.

Auch dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. Schaefer, möchte ich herzlichen Dank sagen für das liebenswürdige Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Apparate und Mittel des Institutes zur Verfügung stellte.

Lebenslauf.

Ich, Ilse Rehren, wurde am 20. August 1901 als Tochter des Oberförsters Arno Rehren in Chotzenmühl (Westpr.) geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischen Bekenntnisses.

Von Herbst 1907 bis Ostern 1914 erhielt ich Privatunterricht von einer Hauslehrerin. Von Ostern 1914 bis Herbst 1919 besuchte ich die realgymnasialische Studienanstalt der Viktoriaschule zu Danzig, wo ich laut Ministerialerlaß vom 12. Juli 1919 das Reifezeugnis erhielt. Das folgende Jahr verbrachte ich in meinem Elternhause in Chotzenmühl, von Februar 1920 ab in Friedewald (Bez. Kassel), wohin meine Eltern verzogen waren. Im Wintersemester 1920/21 war ich an der Universität Göttingen immatrikuliert, von Ostern 1921 bis Herbst 1922 in Freiburg i. Br., die folgenden Jahre bis zum Sommersemester 1926 in Marburg. Ich studierte Naturwissenschaften, insbesondere Physik. Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1924 bis 1926 im Marburger Physikalischen Institut ausgeführt.

Das Rigorosum bestand ich am 2. August 1926.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Göttingen: Ambronn, Courant, Hartmann, Hagen, Kühn, Nohl, Pohl, Schmalenbach, Walther, Wiechert;

in Freiburg i. Br.: Ansel, Grosse, Fischer, Himstedt, Heffter, Husserl, Loewy, Meyer, Seith, Wieland;

in Marburg: Fraenkel, Hensel, Neumann, Schaefer, Schulze, Senftleben, Stuchtey, Take, Thiel, Wedekind, Weigel, Weyrich.

Ihnen allen schulde ich aufrichtigen Dank.